

A talaj $^{32}\text{PO}_4^{3-}$ felvételének kinetikájához

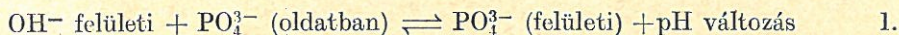
MOLNÁR FERENC, MÁTÉ FERENC és KENDE IMRE

MTA Agrokémiai Kutató Intézete Izotóp Laboratórium és
Talajtani Osztály, Budapest

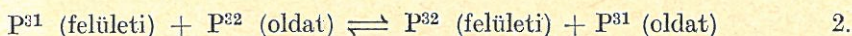
A talajba juttatott oldható foszfátok átalakulása régóta lekötötte a kutatók figyelmét. A kérdésnek igen széles irodalma van, melyről áttekintést nyújt Finály [3], valamint Ballenegger [1] ismertetése. A radioaktív indikációnak az agrokémiai kutatásokban való alkalmazása újabb lehetőségeket nyújtott ezen folyamatok vizsgálatára. Újabban Barbier [2] foglalta össze a kutatás jelenlegi állásának színvonalán e kérdéscsoportra vonatkozó ismereteket.

A jelölt atomok módszerével módunkban áll az eddiginél mélyebb és exaktabb nézeteket kialakítani a növények által hozzáférhető talajfoszfátokról és általában a talajban a különböző kötésben levő foszfátok eloszlásáról. Az említett módszer alkalmazásánál külön kérdést jelent a talajba juttatott oldható foszfátok átalakulásának problémáján belül a talajba vitt jelzett foszfátionok eloszlása a talaj foszfátfrakciói között. E folyamatok ismerete nem nélkülözhető olyan trágyázási kísérleteknél, amelyeket radioaktív foszfort tartalmazó foszfortrágyákkal végeznek, hiszen a növények táplálkoznak a talaj eredeti foszfátjaiból, csakúgy mint a trágyaként bevitt jelzett és nem jelzett foszfátokból.

A kérdés fontosságára való tekintettel néhány, a vizsgálataink során nyert adatot és összefüggést kívánunk e munka keretében ismertetni. Hasonló tárgykörben több munka jelent meg az irodalomban. McAuliffe [5] kísérletei során a talajban a kicserélhető anionokat — szerinte elsősorban OH^- ionokat — foszfáttal cserélte ki, mely folyamatot a következő egyenlettel fejezte ki:

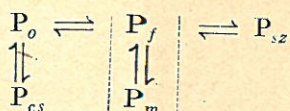


Ezen egyenlet szerinte egymagában nem fejezi ki a tényleges helyzetet, mivel a reakcióban hidrofoszfát ionok is résztvesznek, másrészt kérdéses, hogy a reakció során ekvivalens pH változást lehet-e tapasztalni vagy sem. A felület foszfátokkal való telítése után a rendszerbe radioaktív foszfátot vitt be és az izotópkicserélődés folyamatának kinetikáját vizsgálta. E reakció a következő egyenlet szerint megy végbe.



Azt tapasztalta, hogy a kicserélődés két különböző folyamat eredménye. Egyikben a P^{32} (felület): P^{32} (oldat) viszony az időben logaritmikusan változik, és ezt az oldat és a felület foszfát ionjai között végbemenő izotópkicserélődésként fogta fel. A reakció másik komponensét olyan folyamat képezi, melyben a fenti viszony az időben lineárisan változik. E folyamat természetére a szerző nem tesz semmi megállapítást.

Wiklander [6] elemzi az oldott foszfátok adszorbciónját a talajban. A lekötődésnél végbemenő reakciókat a következő vázlatral szemlélteti:



A rendszer folyadékfázisát képező oldatban levő foszfor (P_o) kémiai kicsapódást szenvedhet az oldatban levő kationokkal. ($P_o \rightleftharpoons P_{cs}$) E reakció egyensúlyát a képződött vegyületek oldékonysági szorzata szabja meg. A $P_o \rightleftharpoons P_f$ reakció — ahol a P_f felületi szolvát rétegben adszorbeált állapotban levő foszfort jelenti — az oldat és a szolvát réteg közötti folyamatokat képviseli, melyek a Donnan-féle törvényszerűségeknek hódolnak. A fenti vázlatban P_m a miceláris oldatban levő foszfort jelenti, melynek helyzete lényegében a szolvát rétegben levő adszorbeált foszforéhoz hasonló. A P_{sz} a talaj szilárd fázisába kémiailag beépült foszfort jelenti. E vázlatban feltüntetett folyamatok természetesen nem különíthetők el teljesen egymástól, pl. a $P_o \rightleftharpoons P_{cs}$ reakció során képződő szilárd foszfátokon szintén végbemegy a potenciálmeghatározó ion-adszorpció ($P_o \rightleftharpoons P_f$). A szerző szerint a talajszuszpenzióba bevitt P^{32} kb. 100 óra alatt éri el az egyensúlynak megfelelő eloszlást.

Zamjatin [7] úgy vizsgálta az izotóp kicserélődési reakciót, hogy a radioaktív indikátort olyan töménységű foszfátoldat formájában adta a talajhoz, amelynek foszfát koncentrációja a vizsgálandó talajjal összehozva nem változik meg. Így eljárvá azt tapasztalta, hogy kezdetben az oldat aktivitása rohamosan, majd egy átmeneti szakasz után igen lassan csökkent.

Az ismertetett munkákban széles időintervallumban vizsgálták a folyamatot, de a felvett kísérleti pontok a folyamat kezdeti szakaszában is meglehetősen ritkák. Ez megnehezíti a nyert adatok részletesebb mennyiségi elemzését. McAuliffe valamint Wiklander jelentős töménységű foszfátoldattal kezelték a talajt, ami az adszorbensfelület jelentős átalakulását eredményezhette.

Kísérleti rész

Vizsgálatainkhoz egy Szarvas környékéről származó réti talajt használtunk. A mintát a talaj felső 20 cm-es megművelt rétegéből vettük. E talaj tulajdonságainak jellemzésére az alábbiakban közöljük annak néhány fontosabb adatát.

1. táblázat

A vizes kivonat adatai (Gedroic szerint)

pH	Száraz maradék %	Oldható humusz %	Összes lúgosság	Cl ⁻	SO ₄ ⁼⁼	Ca ⁺⁺	K ⁺	Na ⁺
mg ekv/100 g talaj								
5,92	0,07	0,0169	0,96	0,16	0,31	0,35	0,75	0,05

Tápanyag és mészállapot

Humusz	Összes N	Összes P ₂ O ₅	CaCO ₃	Könnyen felvehető	
				P ₂ O ₅ (Troug szerint)	K ₂ O (Pejve szerint)
				%	
3,65	0,167	0,08	0	24	16

A talajminta nehéz mechanikai összetételű, a 0,01 mm-nél kisebb méretű frakció a talaj 57,7%-át alkotja.

Abból a célból, hogy a talaj felülete, a felületen adszorbeált ionok összetétele a lehető legkevésbé változzon meg, továbbá, hogy a nehezen ellenőrizhető mellékfolyamatok fellépését vizsgálataink során lehetőleg elkerüljük, a jelzett foszfátot olyan talajkivonattal oldottuk fel, amelyet a következőképpen készítettünk:

A vizsgálandó talajt ötszörös mennyiségű deszt. vízzel rázattuk 2 óráig, szűrtük, majd a szüredéket újabb talajmennyiséggel hoztuk össze úgy, hogy a talaj: folyadékarány ismét 1:5-nek feleljen meg, majd ismét két óráig rázattuk és ezt a műveletet hatszor ismételtük. Vizsgálatainkhoz a hatodik szüredéket használtuk fel. Így elértük, hogy a kivonatot újabb talajmennyiséggel összerázva, annak összetétele gyakorlatilag már nem változott meg. Ezáltal megközelítőleg a légszáraz talajjal egyensúlyt tartó kivonatot nyertük. Ezen „egyensúlyi” talajkivonatnak P_2O_5 tartalma 0,780 mg/liter volt.

A radioaktív indikátor oldatot P^{32} tartalmú foszforsavoldatból készítettük úgy, hogy abból bizonyos mennyiséget csaknem szárazra pároltunk és talajkivonattal vettünk fel. Ilyen úton nyert indikátor oldat P_2O_5 koncentrációja 61,1 mg pro liter és minden ml-e percenként 106 200 impulzust adott.

A talaj P^{32} felvételének tanulmányozására egy sorozat rázóedénykébe 0,5—0,5 g előkészített és 0,25 mm-es szitán átszitált talajt mérünk be, majd 5—5 ml talajkivonatot adtunk hozzá. Ezeket a mennyiségeket a pontos mérés és a kielégítően gyors szűrhetőség követelményeink figyelembevételével választottuk. A rázóedényeket két óráig rázattuk, hogy az egész talaj jól átnedvesedjék és a lazább aggregátumok szétessenek.

Az előzetes rázás után a rázóedények mindegyikébe 0,5 ml indikátoroldatot adtunk. Ezáltal a folyadékfázis foszfátkoncentrációját 0,780 mg P_2O_5 /liter-ről 6,812 mg P_2O_5 /literre növeltük, az összes bevitt aktivitás mennyisége 53 100 imp./perc. Az eredeti egyensúlyi P_2O_5 konc. az indikátor bevitelével nyert koncentrációnak 11,45%-a. Az egyes rázóedények tartalmát különböző ideig tartó rázás után szűrtük, a szűrletek aktivitását végablakos GM-cső segítségével mértük. A mérések eredményei a 2. táblázat 2. oszlopában láthatók. Ezen értékeket

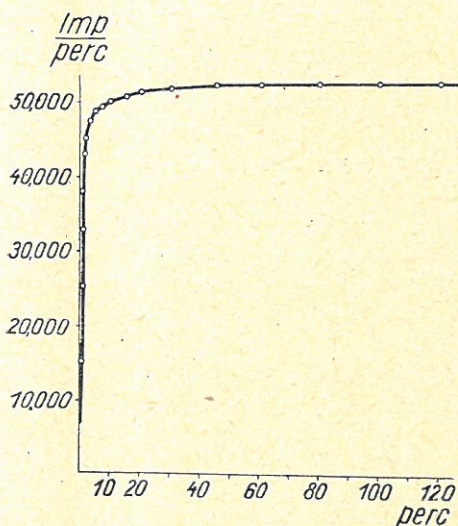
kivonva az összes bevitt aktivitásból, nyerjük a 0,5 g talajba került aktivitás mennyiségét, mely értékeket a 2. táblázat 3. oszlopa foglalja magába és az 1. ábra szemlélteti.

A továbbiakban 5 és 45 perces rázási időket alkalmazva megvizsgáltuk, hogyan függ a folyamat ezen szakaszaiban a talaj által felvett foszfor mennyisége a folyadékfázis kezdeti foszfátkoncentrációjától.

2. táblázat

A talajba jutott P^{32} leköttetésének időbeli változása imp/perc-ben kifejezve

(1) Rázási idő perc	(2) Szűrlet összes aktivitása	(3) Talajba jutott összes aktivitás
	imp/perc	
0	53100	—
0,25	38462	14638
0,50	27230	25470
0,75	20668	32432
1,00	14932	38168
1,50	10120	42980
2	7254	45866
3	5561	47539
5	4422	48678
7	3738	49362
10	3013	50087
15	2212	50888
20	1669	51431
30	1428	51672
45	983	52117
60	895	52205
80	829	52271
100	810	52290
120	796	52304



1. ábra

A talajban leköthető összes aktivitás időbeli változása

nyiségével 2 órán át ráztuk. Szűrés után a majd 3 n NH_4OH -val végzett extrakciónak vetettük alá a fentiekhez hasonló körülmények között. A sósavas, valamint az ammóniás kivonatok aktivitását megmértük, és az eredményeket 0,5 g talajra vonatkoztatva a 4. táblázat 2. és 3. oszlopában tüntettük fel. A 0,5 n HCl-as és 3 n NH_4OH -s kivonat aktivitásainak összegét kivonva a talajra került összes aktivitás értékéből, az ezen oldószerekkel ki nem nyert aktivitás mennyiségeket kapjuk, mely adatok a 4. táblázat 4. oszlopában találhatóak. A 4. táblázat 2., 3. és 4. oszlopa adatait grafikusán a 2. ábrán tüntettük fel.

Az adatok értékelése

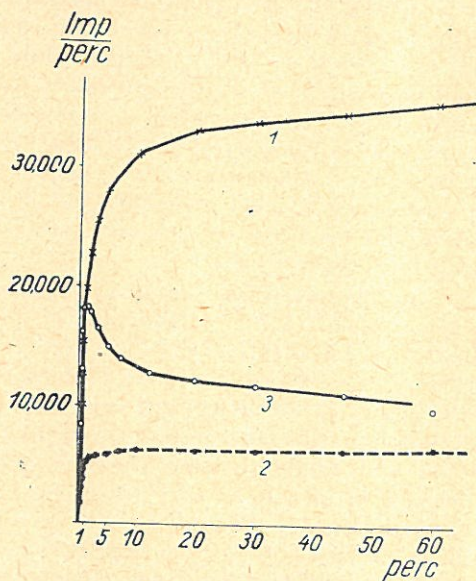
A talaj P^{32} felvételének időbeli lefutását a 2. táblázat 3. oszlopának adatai mutatják. Ezen adatokat grafikusán ábrázolva (1. ábra) egy kezdetben igen meredeken emelkedő, majd fokozatosan ellaposodó görbét nyerünk. Ezen görbe analízise azt mutatja, hogy a kísérleti adatok

A különböző koncentrációjú oldat-sorozatokat a következő képpen készítettük:

P^{32} -t tartalmazó vizes H_3PO_4 oldatot csaknem szárazra pároltunk, majd 20 ml talajkivonattal vettük fel. A 20 ml oldat 120 mg P_2O_5 -t tartalmazott. Ebből az oldatból 0,5, 1, 2, 3 és 5 ml-t hígítottunk 5 ml-re és az így nyert indikátoroldat sorozatból, 0,5–0,5 ml-t adagoltunk a rázóedényekbe, amelyekben előzőleg a fentebb leírt módon állítottunk elő talaj-szuszenziót.

A megfelelő rázási idő után megmértük a szűrletek aktivitását. A nyert adatok a 3. táblázaton láthatók.

Annak megállapítására, hogy különböző érintkezési időknél felvett foszfor hogyan oszlik meg a talaj 0,5 n HCl-val, valamint 3 n NH_4OH -val kivonható foszforfrakciói között a szűrőpapíron összegyűlt talajrészleteket 0,5 n HCl 25-szörös meny-



2. ábra

A jelzett foszfor eloszlása a talaj különböző oldhatóságú foszfátjai között, különböző időpontokban. 1: 0,5 n HCl-as kivonat összes aktivitása. 2: 3 n NH_4OH -as kivonat összes aktivitása. 3: 0,5 n HCl-ban és 3 n NH_4OH -ban nem oldható aktivitás

3. táblázat

A talajba jutott P^{32} folyadékfázis kezdeti koncentrációjának függvényében

(1) Kezdeti koncentráció mg P_2O_5 /liter	(2) 5' rázási idő alatt kicsérélődött		(3) 45' rázási idő alatt kicsérélődött		(4) A második fokozatban kicsérélődött mg P_2O_5 /100 g talaj	(5) A második fokozatra vonatkozó eloszlási koefficiens	(6) A második fokozatra vonatkozó kezdeti konc. mg P_2O_5 /liter
	mg P_2O_5 /100 g talaj	%	mg P_2O_5 /100 g talaj	%			
60,85	56,47	92,8	59,34	97,53	2,87	1,9	4,38
120,84	112,98	93,5	117,80	97,49	4,72	1,55	7,86
240,82	223,96	93,0	233,65	97,02	9,69	1,35	16,86
360,81	342,05	94,8	351,36	97,44	9,31	0,98	18,76
600,79	565,91	94,2	—	—	—	—	—

4. táblázat

A jelzett foszfor eloszlása a talaj különböző oldhatóságú foszfátjai között

(1) Rázási idő perc	(2) 0,5 n HCl-as kivonat összes aktivitása	(3) 3 n NH_4OH -as kivonat összes aktivitása	(4) 0,5 n HCl-ban és 3 n NH_4OH -ban nem oldható aktivitás	(5) Az NH_4OH -as kivonat aktivitása a talaj összes aktivitásának %-ában
	imp/perc			
0,25	4 188	1782	8 668	12,17
0,50	9 624	3000	12 846	11,78
0,75	12 600	3813	16 019	11,76
1,00	15 624	4608	17 936	12,07
1,50	19 800	5220	17 960	12,15
2	22 764	5498	17 604	11,99
3	25 440	5710	16 389	12,01
5	28 092	5856	14 730	12,03
7	29 388	6108	13 866	12,37
10	31 128	6180	12 779	12,34
20	33 036	6216	12 179	12,09
30	33 720	6204	11 748	12,01
45	34 680	6300	11 107	12,09
60	36 036	6600	9 569	12,64

nagy pontossággal kielégítik az

$$X_t = a_0 - [a_1 e^{-k_1 t} + a_2 e^{-k_2 t} + a_3 e^{-k_3 t}] \quad 3.$$

formális kinetikai egyenletet, melyet I m r e L. [4] alkalmazott telített oldatukkal egyensúlyban levő krist. szilárd testek felületén végbemenő folyamatok leírására. A 3. sz. egyenletben szereplő X_t jelenti a talaj által t időpontig felvett P^{32} mennyiségét impulzus/percben kifejezve, az a_0, a_1, a_2, a_3 állandók, a k_1, k_2 és k_3 pedig a részfolyamatok sebességi állandóit jelentik.

A fenti egyenlet érvényessége azt mutatja, hogy P^{32} talaj által történő felvétele az általunk vizsgált időintervallumban három különböző, kinetikusan elsőrendű folyamat eredménye.

A görbe analízise alapján az állandók következő számértékeit nyertük:

$$\begin{array}{ll} a_0 = 53100 & k_1 = 1,6828 \text{ perc}^{-1} \\ a_1 = 46300 & k_2 = 0,1036 \text{ „} \\ a_2 = 5800 & k_3 = 0,0019 \text{ „} \\ a_3 = 1000 & \end{array}$$

Az állandók között fennálló

$$a_0 = a_1 + a_2 + a_3 \quad 4.$$

összefüggésből az következik, hogy a 3. sz. egyenlet nem fejezi ki a rendszernek egyensúlyi állapot felé való törekvését, ezért az csak az általunk vizsgált időintervallumra alkalmazható. Arra vonatkozóan nincsenek kísérleti adataink, hogy a teljes — az egyensúlyi állapot eléréséig kiterjesztett — időintervallumban érvényes kinetikus egyenlet csak az állandók számértékeiben különbözik-e a 3. sz. egyenlettől, vagy pedig újabb tagok fellépésével is kell számolnunk.

Azt észleltük, hogy 170 órás érintkezési idő esetén az oldatban maradt aktivitás a kezdeti aktivitásnak csak 0,1%-a. Ezt a számértéket összevetve a 0,5 g talaj és a talajkivonat P_2O_5 tartalmával arra lehet következtetni, hogy (még akkor is, ha feltételezzük azt, hogy a talaj eredeti P_2O_5 tartalma teljes egészében kicserélhető állapotban van), a folyadékfázisban levő P^{32} nagyrésze ki nem cserélhető formában kötődik meg a talajban, valószínűleg — mint a későbbi fejtegetésekből látni fogjuk — a reakció első fokozatában.

A sebességi állandók számértékei azt mutatják, hogy a három folyamat egymástól lényegesen eltérő sebességgel folyik le. Az első rész-folyamat gyakorlatilag kb. 5, a második kb. 45 perc alatt végbemegy. Meg kell azonban jegyezni, hogy ezek a rész-folyamatok nem feltétlenül azonosak azokkal az I m r e L. [4] által vizsgált reakciókkal, melyek során az ő kísérleteiben az aktivitás a szilárd testek belsejébe hatolt.

Kísérleteinkben két órás rázás után a bevitt aktivitásnak mindössze 1,5%-a maradt oldatban. Ugyanakkor a talajszuszpenzió folyadékfázisának P_2O_5 tartalma 11,45%-a az indikátor oldat bevitele utáni P_2O_5 tartalomnak. Ez a csaknem 10%-nak megfelelő különbség a rendszerben végbemenő izotóp kicserélődésnek tulajdonítható. Ha figyelembe vesszük azt, hogy a K_2 sebességi állandóval jellemezhető reakció során az összes aktivitás kb. 10%-a jutott a talaj felületére, kézenfekvő ezen második reakció komponenszt az izotópkicserélődés folyamatával azonosítani.

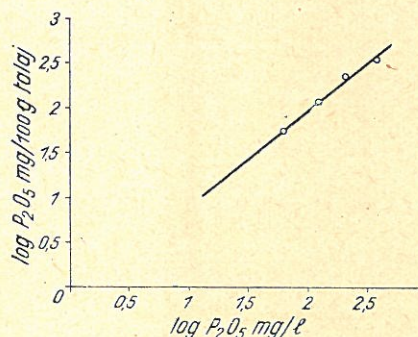
A P^{32} felvétele mértékének függése az oldat kezdeti foszforkoncentrációjától a Freundlich-féle izotermát látszik kielégíteni:

$$X = k c^p \quad 5.$$

ahol k és p állandók. Az állandók számértékei 5 perces rázási idő esetén $k = 0,9345$ és $p = 1$, a 45 perces rázási idő esetén pedig $k = 0,9730$ és $p = 1$. Mivel a koncentráció

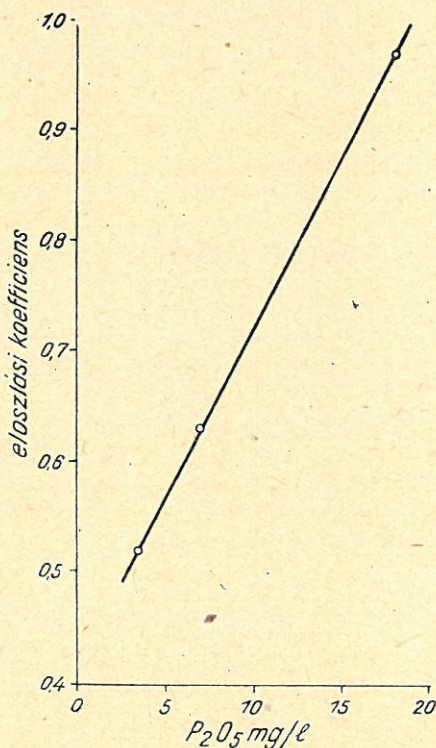
exponensében szereplő p állandó számértéke mindkét vizsgált időintervallumra nézve az egységgel egyenlő, így a felvett P^{32} mennyisége mindkét esetben lineáris függvénye az oldat kezdeti koncentrációjának.

A k_2 sebességi állandóval jellemezhető reakció izotópkicserélődési folyamat jellegét támasztja alá az a tény is, hogy a második reakciófokozatra vonatkozó eloszlási koeficiens reciprokát a második fokozatra vonatkozó kezdeti konc. (lásd 2. táblázat) és a talajkivonat eredeti koncentrációja különbségének függvényében ábrázolva lineáris összefüggést kapunk. Ugyanis amennyiben az első reakció fokozat során csak elhanyagolhatóan változott meg az a foszforkoncentráció, amely a szilárd fázisban levő foszforral való egyensúlynak felel meg (ami tehát egyenlő a mi talajkivonatunk $0,780 \text{ mg } P_2O_5/\text{lit.}$ koncentrációjával), és figyelmen kívül hagyjuk az első 5 percben végbemenő izotópcserét, úgy a Paneth-féle egyenlet szerint az eloszlási



3. ábra

A kicserélődés mértékének összefüggése a kezdeti foszfátkoncentrációval



4. ábra

A második reakciófokozatra vonatkozó eloszlási koeficiens a második reakciófokozatra vonatkozó kezdeti koncentráció függvényében

koeficiens reciproka lineáris függvénye az említett egyensúlyi koncentráción felüli fölös foszforkoncentrációnak. Vagyis

$$\frac{y}{x} = \frac{c}{a} + \frac{c'}{a} \quad 6.$$

ahol $y = a P^{32}$ mennyisége az oldatban egyensúlyban, $x = a P^{32}$ mennyisége a felületen egyensúlyban, $C + C' = a$ második fokozatra vonatkozó kezdeti koncentráció, a pedig az izotóposan kicserélhető felület nagyságának mértéke. Ezért az egyenes hajlásszögéből meghatározható az izotóposan kicserélhető felület nagysága. A meghatározás pontosságára nézve azonban semmiféle kijelentést nem tehetünk, mivel a rendelkezésünkre álló adatok alapján nem tudjuk, hogy az első reakciófokozat milyen befolyást gyakorol az egyenes helyzetére és irányítványozójára.

A k_1 sebességi állandóval jellemezhető folyamatot illetően azt az oldat és a felület közötti ioncserének kell felfogni döntő mértékben, és pedig elsősorban a felület hidroxil-, és az oldat foszfátionjai közti ioncserének. Nem tudjuk azonban, hogy ezen reakcióban a foszfát-, és hidrofoszfát ionok milyen arányban vesznek részt, hasonlóképpen nincsenek adataink arra nézve, hogy ezen kicserélődés következtében milyen ionok és milyen mennyiségben jelennek meg az oldatban. A harmadik komponens természetére vonatkozóan nem tudunk semmi biztos megállapítást tenni. Lehetséges, hogy olyan folyamatot reprezentál, amelynek sebességét diffúzió határozza meg. De visszavezethető a harmadik fokozat létezése a szilárd fázisban bekövetkező strukturális (pl. átkristályosodás), vagy mechanikai változásra is. E reakció jellegének felismerése csak részletesebb vizsgálatokkal lenne lehetséges.

A 4. táblázat 2. és 3. oszlopai tartalmazzák azokat az adatokat, amelyeket a foszfátoldattal különböző ideig érintkező talajokból 0,5 n HCl-val és 3 n NH_4OH -val készített, 1 : 25 arányú kivonatok vizsgálatával nyertünk. Ezen oldószerek megfelelnek a talaj foszfortartalmának Csirikov szerinti frakciókra bontásánál használatos oldószereknek, jelen kísérleteinkben nyert adatokat azonban nem azonosíthatjuk az ezen módszerrel nyert foszforfrakciókkal, hanem helyesebb, ha H^+ , — illetve OH^- ionokkal oldatba vihető foszfátokról beszélünk. Ilyen megvilágításban a kivonószerek és azok koncentrációjának megválasztása önkényes és következtetéseket is bizonyos korlátok között szabad levonni.

Ha a 3 n NH_4OH -s kivonat aktivitását a talaj által felvett összes aktivitás százalékában fejezzük ki, állandó számot kapunk (lásd 4. táblázat 5. oszlopa). Ez azt mutatja, hogy a talaj NH_4OH oldható aktív foszfortartalma ugyanolyan törvény szerint növekszik az időben, mint általában a talaj aktív foszfortartalma. Ezért a 3 n NH_4OH oldható foszforfrakcióra nézve fennáll az

$$X_t = \frac{12}{100} \left[a_0 - (a_1 e^{-k_1 t} + a_2 e^{-k_2 t} + a_3 e^{-k_3 t}) \right] \quad 7.$$

egyenlet, ahol X_t = az NH_4OH -ban oldható aktivitás mennyisége t ideig tartó rázás után.

Igen érdekes eloszlást mutat az időben a HCl-ban és NH_4OH -ban nem oldódó aktív foszfor mennyisége. Mint a 4. táblázat 4. oszlopában levő értékek mutatják, ennek mennyisége eleinte gyorsan növekszik, majd egy maximum elérése után lényegesen kisebb sebességgel csökken. E folyamatot kifejező görbe egyenletét a nagyobb rázási időhöz tartozó kísérleti pontok hiányában nem lehet megtalálni. Megjegyezzük azonban, hogy ebben az egyenletben és a 3. sz. egyenletben található állandó közötti összefüggés igen fontos felvilágosítást nyújthatna a végbemenő folyamatok természetéről. E görbe legvalószínűbbnek látszó értelmezése az, hogy a nagy sebességű ioncsere folyamatban a kezdeti $\text{P}^{31}/\text{P}^{32}$ viszonyhoz közeleső arányban kerül a P^{32} a felületre. Későbbi időpontban az érvényre jutó izotópcsere folyamat során a folyadékfázisban a $\text{P}^{31}/\text{P}^{32}$ viszony egyre inkább a P^{31} javára kezd eltolódni, így a felületre ioncsere révén került aktív foszfátionok egy része izotópcsere útján igyekszik egyenletesen eloszlani a folyadékfázis közvetítésével a talaj izotóposan kicserélhető foszfátionjainak tartományában. A felületre ioncsere útján került aktív foszfátok egy része sem HCl-val, sem NH_4OH -val nem oldható ki, izotóp kicserélődésben azonban — legalábbis részben — részt vesz és előidézi a 2. ábrán bemutatott időbeli eloszlást.

Megragadjuk az alkalmat, hogy e helyen is köszönetet fejezzünk ki dr. Gleria János professzornak, aki figyelemmel kísérte és értékes tanácsaival segítette munkánkat.

Összefoglalás

A P^{32} talaj általi felvételének sebességére vonatkozó kísérleti adatokat közöltünk. Megkerestük az adatokat leíró kinetikus egyenletet és meghatároztuk az ebben szereplő állandók számértékeit. Adataink azt mutatják, hogy a felvétel az általunk vizsgált idő intervallumban három, kinetikusan elsőrendű folyamat eredménye. Ezen folyamatok egyike, mely viszonylag nagy sebességgel megy végbe, véleményünk szerint az oldatban levő foszfátnak és a felület egyéb anionjai között végbemenő ioncserének felel meg. Egy másik, az előbbinél kb. egy nagyságrenddel kisebb sebességű folyamat az oldat és a szilárd fázis foszfátfajai közötti izotópcserét reprezentálja. A harmadik komponens természetére vonatkozóan semmi biztos megállapítást nem tudunk tenni.

Megállapítottuk azt, hogy a talaj által különböző érintkezési idő alatt felvett P^{32} hogyan oszlik meg a H^+ és OH^- ionok által mobilizálható foszforfrakciók között. Arra az érdekes megfigyelésre jutottunk, hogy az OH^- ionok által mobilizált P^{32} mennyisége a talaj összes P^{32} mennyiségének százalékában kifejezve független az érintkezés idejétől, valamint arra, hogy a H^+ és OH^- ionok által nem mobilizálható P^{32} mennyisége nem monoton függvénye az érintkezési időnek, hanem kezdetben rohamosan nő a rázási idővel, majd egy maximum elérése után lényegesen kisebb sebességgel csökken.

Érkezett: 1957. április 10.

Irodalom

- [1] Ballenegger, R.: Agrokémia és Talajtan. 5. 375. 1956.
- [2] Barbier, G.: VI^e Congrès International de la Science du Sol. Paris. Rapports. Vol B. 387. 1956.
- [3] Findly, I.: Agrokémia és Talajtan. 2. 81. 1953.
- [4] Imre, L.: Z. Phys. Chem. A. 153. 262. 1931.
- [5] McAuliffe & all: Soil Sci Soc. Amer. Proc. 12. 129. 1947.
- [6] Wiklander, Z.: Ann. Roy. Agr. Coll. Swed. 17. 407. 1953.
- [7] Zamjatyina, V. B.: Pochvovegnyije. (10) 23. 1954.

К КИНЕТИКЕ ПОГЛОЩЕНИЯ $P^{32}O_4$ ПОЧВОЙ

Ф. Молнар, Ф. Матэ и И. Кенде

Научно-Исследовательский Институт Агрохимии Академии Наук Венгрии, Будапешт.

Резюме

В статье приведены данные о кинетике поглощения фосфатов почвой. Согласно данным, в изученном промежутке времени (0—2 часа) скорость поглощения фосфатов формально изображается 3м кинетическим уравнением, в котором X_t обозначает количество P^{32} , поглощенного почвой до t времени в имп/мин. a_0 , a_1 , a_2 , a_3 являются константами, а k_1 , k_2 , k_3 — константы скорости отдельных процессов.

На основании применения уравнения Панета у второго отдельного процесса реакции и других вычислений доказали, что процесс, характеризующий k_2 константой скорости является тождественным обмену изотопов между жидкой и твердой фазой. Процесс, характеризующий k_1 константой скорости тождественен обмену между фосфатонами раствора и ионами (в первую очередь OH^-) поверхности. О процессе, характеризующем k_3 константой скорости ничего определенного не могли установить.

Показали далее, что данное уравнение имеет место только в пределах исследованного нами узкого промежутка времени при данной значимости констант, т. к. оно не выражает стремления системы к равномерному состоянию.

Изучая количество фосфатов, поглощенных почвой в зависимости от начальной концентрации фосфатов в растворе, установили, что при данных условиях опыта количество поглощенных почвой фосфатов прямо пропорционально начальной концентрации фосфатов в растворе.

Изучали распределение поглощенных почвой фосфатов между фракциями фосфатов, растворимых в 0,5 н. HCl и 3 н. NH_4OH . Оказалось, что после солянокислой вытяжки, активность в вытяжке с NH_4OH независимо от времени взаимодействия и в % от общей активности составляет в среднем 12%. Поэтому количество активности в вытяжке NH_4OH за изученный промежуток времени можно изобразить уравнением 7, в котором константы аналогичны константам уравнения 3.

Приведены возможные понятия по динамике во времени количества активности, не переходящей в HCl и H_4OH вытяжки.

Уравнения:

1. Уравнение ионного обмена между ионами OH^- поверхности и PO^- раствора.
2. Уравнение изотопного обмена между ионами P^{31} поверхности и P^{32} раствора.
3. Кинетическое уравнение поглощения P^{31} почвой. Обозначение знаков см. в тексте.

4. Количественная связь между константами уравнения 3.
5. Изотерма Фрейндлиха, где X обозначает количество поглощенных фосфатионов, C — начальную концентрацию фосфатов, K и p являются постоянными величинами.

6. Уравнение Панета. x и y обозначают количество фосфатов на поверхности и в растворе, c + c' — начальную концентрацию фосфатов при втором отдельном процессе реакции, a — величину поверхности, способную к изотопному обмену.

7. Уравнение, характеризующее изменение по времени количества P^{32} , извлекаемого из почвы вытяжкой NH_4OH . Константы аналогичны константам уравнения 3.

Таблица 1. Анализ водной вытяжки луговой почвы, использованной при исследовании, и данные характеризующие запас питательных веществ в ней.

Таблица 2. Изменение по времени поглощения P^{32} , прибавленного к почве в имп/минут. (1.) Время взаимодействия почвы и раствора в минутах. (2.) Уменьшение активности раствора. (3.) Общая активность почвы.

Таблица 3. Количество P^{32} , внесенного в почву в зависимости от начальной концентрации жидкой фазы. (1.) Начальная концентрация фосфатов в жидкой фазе в мг P_2O_5 /литр. (2.) Количество обменных фосфатов за 5 минут взбалтывания в мг P_2O_5 /100 гр почвы или в %. (3.) Количество обменных фосфатов за 45 минут взбалтывания в мг P_2O_5 /100 гр почвы или в %. (4.) Количество фосфатов, обменных в течение второго отдельного процесса реакции в мг P_2O_5 /100 гр. (5.) Коэффициент распределения у второго отдельного процесса реакции. (6.) Начальная концентрация P_2O_5 в мг/литр у второго отдельного процесса реакции.

Таблица 4. Распределение P^{32}O_4 между различными фракциями фосфатов, отличающихся по растворимости. (1.) Время взаимодействия раствора и почвы в минутах. (2.) Активность, извлекаемая из почвы вытяжкой 0,5 н. HCl. (3.) Активность, извлекаемая из почвы вытяжкой 0,5 н. NH_4OH . (4.) Активность, неизвлекаемая из почвы вытяжками ни 0,5 н. HCl. ни 3 н. NH_4OH . (5.) Активность извлекаемая из почвы вытяжкой NH_4OH в % от общей активности почвы.

Рис. 1. Графическое изображение 3 колонки таблицы 2.

Рис. 2. Графическое изображение 2, 3, 4 колонок таблицы 4.

Рис. 3. Связь между величиной обмена и начальной концентрацией фосфатов.

Рис. 4. Коэффициент распределения у второго отдельного процесса реакции в зависимости от начальной концентрации второго отдельного процесса реакции.

Zur Kinetik der $^{32}\text{PO}_4^{3-}$ -Aufnahme von Böden

F. MOLNÁR, F. MÁTÉ und I. KENDE

Forschungsinstitut für Agrochemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften,
Budapest

Zusammenfassung

Es wurden Angaben über die Kinetik der Phosphataufnahme von Böden veröffentlicht. Es wurde gefunden, dass in dem von Verfassern untersuchten Zeitintervall (von Null bis 2 Stunden) die Geschwindigkeit der Phosphataufnahme mit der formalkinetischen Gleichung (3) bestimmt werden kann, wo X_t die vom Boden bis zum Zeitpunkt t aufgenommene Menge des ^{32}P bedeutet, während a_0 , a_1 , a_2 , a_3 Konstanten und k_1 , k_2 , k_3 die Geschwindigkeitskonstanten der Teilvorgänge sind.

Auf Grund quantitativen Erwägungen, wie auch durch Anwendung der Panethschen Gleichung auf Reaktionsgrad zwei konnte bestätigt werden, dass der mit der Geschwindigkeitskonstante k_2 charakterisierte Vorgang gleich mit dem Isotopenaustausch zwischen der Flüssigkeits- und fester Phase sei. Der mit Geschwindigkeitskonstante k_3 charakterisierte Prozess ergab sich gleich dem Ionenaustausch zwischen den Phosphationen der Lösung und den in einer austauschbaren Form gebundenen Ionen der Oberfläche, hauptsächlich der OH^- -Ionen der Oberfläche, während keine verlässliche Angaben über den durch Geschwindigkeitskonstante k_3 charakterisierten Vorgang zur Verfügung stehen.

Es wurde ferner bestätigt, dass die angeführte Gleichung nur im von den Verfassern untersuchten, verhältnismässig kurzen Zeitintervall bei den angegebenen Werten der Konstanten gültig sei, weil sie die Tendenz des Systems nach Erreichen eines Gleichgewichtszustandes nicht ausdrückt.

Bei der Untersuchung der Abhängigkeit der vom Boden aufgenommenen Phosphatmenge von der Anfangskonzentration der Lösung an Phosphat fanden Verfasser, dass unter den angewandten Versuchsbedingungen die Menge des vom Boden aufgenommenen Phosphats eine lineare Funktion der Anfangskonzentration der Lösung an Phosphat darstellt.

Es wurde auch untersucht, wie sich die Menge des vom Boden aufgenommenen Phosphats zwischen den in 0,5n HCl bzw. 3n NH_4OH löslichen Phosphatfraktionen verteilt. Es wurde gefunden, dass die nach der Extraktion mit Salzsäure, beobachtete, mit Ammoniak lösliche Aktivität, in Prozenten der vom Boden aufgenommenen Gesamtaktivität ausgedrückt, von der Berührungsdauer unabhängig sei und durchschnittlich 12% betrage. Infolgedessen kann die ammoniaklösliche Aktivitätsmenge in dem untersuchten Zeitintervall durch Gleichung (7) beschrieben werden, wo die Konstanten mit denen der Gleichung (3) gleich sind.

Es wurden die bezüglich der zeitlichen Verteilung der in HCl bzw. NH_4OH unlöslichen Aktivitätsmengen erhaltenen Angaben in einer annehmbarer Weise interpretiert.

Gleichungen :

1. Gleichung des Ionenaustausches zwischen den OH^- -Ionen der Oberfläche und PO_4^{3-} -Ionen der Lösung.
2. Gleichung des Isotopenaustausches zwischen ^{31}P -Ionen der Oberfläche und ^{32}P -Ionen der Lösung.
3. Kinetische Gleichung der Aufnahme von ^{32}P durch Boden. Zeichenerklärung im Text.
4. Quantitativer Zusammenhang der in Gleichung 3 angeführten Konstanten.
5. Freundliche Isotherm, wo X die Menge der aufgenommenen Phosphationen, C die Anfangskonzentration an Phosphat und K und p Konstante bezeichnen.
6. Panethsche Gleichung. x und y sind die Phosphatmengen auf der Oberfläche bzw. in der Lösung, $c + c'$ die Anfangskonzentration an Phosphat bezüglich des zweiten Reaktionsgrades, während a die Isotopenaustauschoberfläche.
7. Die durch den Boden in einer ammoniaklöslichen Form gebundenen ^{32}P -Mengen als Funktion der Zeit. Die Konstanten sind denen der Gleichung 3 gleich.

Tabelle 1. Zusammensetzung des wässrigen Auszuges des bei den Untersuchungen angewandten Wiesenbodens, sowie Angaben über seinen Nährstoffgehalt.

Tabelle 2. Bindung des dem Boden zugeführten ^{32}P als Funktion der Zeit, ausgedrückt als Impulsenzahl/Sekunden, (1) Berührungsdauer der Lösung mit dem Boden, (2) Aus der Lösung verschwundene Aktivität, (3) In den Boden gelangene Gesamtaktivität.

Tabelle 3. Die Menge des in den Boden gelangene ^{32}P als Funktion der Anfangskonzentration der Flüssigkeitsphase. (1) Anfangskonzentration der Flüssigkeitsphase, mg $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Lit}$. (2) Menge des beim fünfminütigen Rühren ausgetauschten Phosphates, mg $\text{P}_2\text{O}_5/100$ g Boden, bzw. %. (3) Menge des beim 45-minütigen Rühren ausgetauschten Phosphates, mg $\text{P}_2\text{O}_5/100$ g Boden, bzw. %. (4) Menge des im zweiten Reaktionsgrad ausgetauschten Phosphates, mg $\text{P}_2\text{O}_5/100$ g Boden. (5) Verteilungskoeffizient bezüglich des zweiten Reaktionsgrades, (6) Anfangskonzentration bezüglich des zweiten Reaktionsgrades, mg $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Liter}$.

Tabelle 4. (1) Berührungsdauer der Lösung und des Bodens, Minuten, (2) Menge der in 0,5n Salzsäure löslichen Form in den Boden gelangte Aktivität, (3) Menge der in 3n Ammoniak löslichen Form in den Boden gelangte Aktivität. (4) Menge der in weder 0,5n Salzsäure noch 3n Ammoniak löslichen Form in den Boden gelangte Aktivität. (5) Menge des in ammoniaklöslichen Form in den Boden gelangte Aktivität als Prozent der vom Boden aufgenommenen Gesamtaktivität.

Abb. 1. Graphische Darstellung der Angaben von Kolumn 3 der Tabelle 2.

Abb. 2. Graphische Darstellung der Angaben von Kolumnen 2, 3, 4 der Tabelle 4.

Abb. 3. Zusammenhang zwischen dem Mass des Austausches und der Anfangskonzentration an Phosphat.

Abb. 4. Verteilungskoeffizient bezüglich des zweiten Reaktionsgrades als Funktion der Anfangskonzentration bezüglich des zweiten Reaktionsgrades.

Contributions à la cinétique de l'adsorption du $^{32}\text{PO}_4^{3-}$ par le sol

F. MOLNÁR, F. MÁTÉ et I. KENDE

Institut des Recherches Agrochimiques de l'Académie des Sciences Hongroise, Budapest

Résumé

Les auteurs publient des données concernant la cinétique de l'adsorption de l'ion phosphatique par le sol. Leurs observations permettent d'établir que dans l'intervalle examinée par eux (0—2 heures) la vitesse de l'adsorption du phosphate peut être exprimée par l'équation cinétique formale No 3, dans laquelle X_f signifie la quantité de ^{32}P adsorbé par le sol jusqu'à l'instant t exprimée en imp/minute, a_0 , a_1 , a_2 , a_3 sont des constantes et k_1 , k_2 , k_3 signifient les constantes de vitesse des processus partiels.

En partant de considérations quantitatives et par l'application de l'équation de Paneth au deuxième degré de réaction ils ont démontré que le processus caractérisé par la constante de vitesse k_2 est identique avec l'échange survenu entre les ions phosphatiques de la solution et les ions échangeables de la surface, en premier lieu les ions OH^- . Quant au processus caractérisable par la constante k_3 l'on ne peut rien dire de précis.

Les auteurs ont encore démontré que l'équation établie avec les constantes données plus haut n'est valable que pour l'intervalle étudié relativement courte, parce qu'elle n'exprime pas la tendance du système pour atteindre à un état d'équilibre.

En étudiant la dépendance de la quantité du phosphate adsorbé par le sol avec la concentration initiale de phosphate de la solution, ils ont établi que dans les conditions de l'expérience la quantité de phosphate adsorbée par le sol est une fonction linéaire de la concentration initiale de phosphate de la solution.

Ils ont encore examiné comment se partage le phosphate adsorbé par le sol entre la fraction de phosphate soluble dans 0,5 n HCl et celle soluble en 3 n HCl. Ils ont observé que, après l'extraction à l'acide chlorhydrique, l'activité soluble en NH_4OH , exprimée en pour cent de l'activité totale adsorbée par le sol, est indépendante du temps de contact et fait 12% en moyenne. Ainsi, dans l'intervalle étudiée, la quantité d'activité soluble NH_4OH peut être exprimée par l'équation 7, dans laquelle les constantes sont identiques avec celles de l'équation 3.

Ils ont donné une signification possible des données relatives à la distribution dans le temps de la quantité de l'activité non soluble en HCl et NH_4OH .

Equation 1. Equation de l'échange des ions OH^- de la surface et les ions PO_4^{3-} de la solution.

Equation 2. Equation de l'échange isotopique des ions ^{31}P et de la surface et des ions ^{32}P de la solution.

Equation 3. Equation cinétique de l'adsorption par le sol du ^{32}P . L'explication des symboles se trouve dans le texte.

Equation 4. Relation quantitative entre les constantes de l'équation 3.

Equation 5. Isotherme de Freundlich, où X signifie la quantité des ions adsorbés, C la concentration initiale de phosphate, K et p sont constantes.

Equation 6. Equation de Paneth. x et y signifient la concentration des phosphates sur la surface et dans la solution, respectivement, $c + c$ signifie la concentration de phosphate initiale relative au deuxième degré de réaction, à la grandeur de la surface à échange isotopique.

Equation 7. Equation décrivant le changement dans le temps de la quantité de ^{32}P fixé par le sol sous forme soluble en HN_4OH . Les constantes sont les mêmes que celles de l'équation 3.